

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **01-201908**
(43) Date of publication of application : **14. 08. 1989**

(51) Int. Cl.

H01G 9/00

G02F 1/17

H01M 4/02

H01M 4/04

(21) Application number : **63-026126**

(71) Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

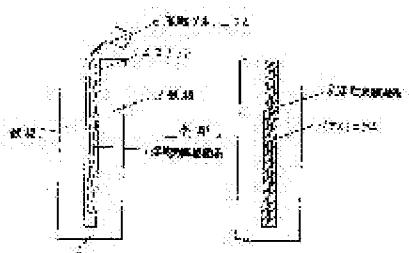
(22) Date of filing : **05. 02. 1988**

(72) Inventor : **YOSHIDA AKIHIKO
NISHINO ATSUSHI
TANAHASHI ICHIRO**

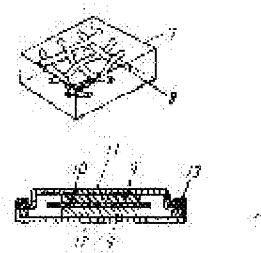
(54) POLARIZABLE ELECTRODE AND PREPARATION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase packing density of activated carbon and to increase mechanical strength of the produced electrode without increasing the electrical resistance of a polarizable electrode, by mixing molten metal and the activated carbon and subsequently by cooling them.



CONSTITUTION: A woven fabric 1 made of phenolic activated carbon fiber is held between two iron plates 2 and 3. In this connection, the lower section of a slit formed between the iron plates 2, 3 is also surrounded with the same iron plate material as those of the iron plates 2, 3, so that a slit section 4 is formed in a bag shape. The iron plates 2, 3 are preheated, and molten aluminum 6 is then poured into the slit section 4, so that it fills in the spaces of an activated carbon fibrous woven fabric 8 uniformly. After cooling, the iron plates 2, 3 and 5 are removed. The mixture body of activated carbon fiber and aluminum thus obtained has a structure in which the activated carbon fibrous woven fabric 8 is included in an aluminum matrix 7. A circular disk is stamped out from this mixture body of activated carbon fiber and aluminum to form a pellet 9. Therefore, a coin type capacitor consists of a separator 10, cases 11, 12 and a gasket ring 13.



together with the pellet 9.

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-201908

⑬ Int. Cl.

H 01 G 9/00
G 02 F 1/17
H 01 M 4/02
4/04

識別記号

3 0 1
1 0 4
C - 8424 - 5 H
A - 8424 - 5 H

序内整理番号

7924 - 5 E
7204 - 2 H
C - 8424 - 5 H
A - 8424 - 5 H

⑭ 公開 平成1年(1989)8月14日

⑮ 発明の名称 分極性電極およびその製造法

⑯ 特 願 昭63-26126

⑰ 出 願 昭63(1988)2月5日

⑱ 発明者 吉田 昭彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発明者 西野 敦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑳ 発明者 棚橋 一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ㉑ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉒ 代理人 弁理士 中尾 敏男 外1名

2 ページ

明細書

1、発明の名称

分極性電極およびその製造法

2、特許請求の範囲

- (1) 三次元構造金属の空間部に活性炭を結合させたことを特徴とする分極性電極。
- (2) 活炭が繊維状またはこの繊維から構成された活性炭繊維布であることを特徴とする請求項1に記載の分極性電極。
- (3) 請求項1において、活性炭と導電性繊維状物質を三次元構造金属を結合することを特徴とする分極性電極。
- (4) 活炭と溶融金属との混合物をつくり、これを冷却して活性炭と金属とから構成される構成物を電極とすることを特徴とする分極性電極の製造法。
- (5) 金属板もしくはセラミックス板2枚で一定間隔のスリットをつくり、このスリット内に活性炭を保持し、これに溶融金属を流し込み、冷却して前記スリットを取除くことを特徴とする分極性電

電極の製造法。

(6) 活性炭と溶融金属と、発泡剤との混合物をつくり、これを冷却して多孔質の金属と活性炭とから成る構成物を電極とすることを特徴とする分極性電極の製造法。

(7) 活性炭と溶融金属との混合物をつくり、これを冷却して活性炭と金属とから構成される構成物をつくり、これを酸またはアルカリ溶液または有機溶液中で化学エッティングまたは電解エッティングまたはブロストなどによる表面粗面化することを特徴とする分極性電極の製造法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電気二重層キャパシタ、ECD、Li-Cエネルギ貯蔵装置などに用いられる分極性電極ならびにその製造方法に関するものである。

従来の技術

電気二重層キャパシタは、第4図に示すように一对の分極性電極20, 21、集電極22, 23、セパレータ24、ケース25, 26、ガスケット

リング 2 の構成のものが従来の代表例であり、分極性電極 20, 21, セパレータ 24 には有機もしくは水溶液系の電解液が含浸されている。ここで用いられている分極性電極としては、① 活性炭粉末もしくはこれとフッ素樹脂のようなバインダとを組合わせたペレット状のものや、② 活性炭繊維から成る織布、③ チョップ状活性炭繊維をバルブ、炭素繊維などの繊維、またはコロイダル黒鉛、フッ素樹脂系バインダなどで補強したペレット状のもの、などが用いられている。

発明が解決しようとする課題

このような従来の 3 種の代表的な分極性電極の問題点は以下のようである。すなわち、①の活性炭粉末系のものは、活性炭が粉末状であることから、その比表面積が高さ $\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり高容量化が困難なこと、また粉末の充填密度は大きくできるが、これを自己形状保持性の高いものにするためにフッ素樹脂などのバインダを添加せねばならず、インピーダンス、直列抵抗が大きくなってしまう。②の種類の電極は、比表面積の大きさ

($\sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$) の活性炭繊維を用いているため大容量であり、織布状であるため、その自己形状保持特性は 3 者の中で最大である。しかるに、織布の縫目に生ずる空間を無くすることはできず、活性炭の充填密度の点で不利である。この織布にコロイダル黒鉛などのバインダを用いてチョップ状活性炭を充填することにより、この問題はある程度改善されるが、未だ満足なものではない。第 3 の種類のペレット状電極は高比表面積のチョップ状活性炭繊維(長さ 1 mm 以下)をバインダを用いて紙状、フェルト状などのシート状、もしくは加圧成形してペレット状にするものであるが、充填密度が優れており大容量電極が得られる一方で、バインダなどに起因する高抵抗のためにインピーダンス特性、直列抵抗特性の点で問題が生じ、大電流放電用途では不利になる。

課題を解決するための手段

本発明は、活性炭と、これを結合するための金属とから構成される分極性電極である。

この分極性電極は、溶融した金属と活性炭とを

混合し、これを冷却することにより作られる。

作用

本発明によれば、電気抵抗の低い金属マトリクス中に活性炭粉末もしくは活性炭繊維が分散混入するために、分極性電極の電気抵抗を大きくすることなく、活性炭の充填密度を大きくすることができます。生成した電極の強度も非常に強くなる。自己形状保持性の有る大容量低抵抗分極性電極が得られる。

実施例

本発明の具体的実施例について図面に従って説明する。

(実施例 1)

自付 $200 \text{ g}/\text{m}^2$ のフェノール系活性炭繊維より成る織布 1 を厚さ 1.0 mm の 2 枚の鉄板(インコネル合金製) 2, 3 ではさむ。2 枚の鉄板のスリット 4 の幅は 0.6 mm(第 1 図)。スリットの下部 5 も同じ鉄板材料でかこまれており、袋状になっている。この鉄板を予め 700°C で予熱し、スリット 4 部に溶融アルミニウム 6 を流し込み、活性

炭繊維織布 1 のすき間にアルミニウムが均一に入るようとする。これを冷却後、鉄板 2, 3, 5 を取除く。第 2 図はこのようにして得られた活性炭繊維-アルミニウム混合体であり、アルミニウムマトリクスの中に活性炭繊維織布 8 が含まれる構造を有している。この活性炭繊維-アルミニウム混合体を直径 6 mm の円形ディスク状に打抜きペレット 9 とし、このペレット 9 2 枚とセパレータ 10、ケース 11, 12、ガスケットリング 13 とから第 3 図に示すコイン形キャパシタを構成する。電解液としてプロピレンカーボネート液に、テトラエチルアンモニウムバーコロレートを電解質として添加した液(1 Mole/l)を用い電極ペレット 9 およびセパレータ 10 に含浸する。

(実施例 2)

実施例 1 で得られた活性炭繊維-アルミニウム混合体を 1 N NaOH 水溶液中に 2 分間保持する。水洗によって残留 NaOH を除去し、これを直径 6 mm のディスク電極に打抜く。以降実施例 1 と同じ方法でキャパシタを試作する。

(実施例 3)

直径 $10 \mu\text{m}$, 平均長 3.0 mm の炭素繊維とフェノール系活性炭繊維（直径 $10 \mu\text{m}$, 平均長 1.5 mm ）とを重量比で $8:2$ の比率で湿式混合する。これを実施例 1 のスリットに入れ以降同様にして活性炭繊維-炭素繊維-アルミニウム混合体をつくり、これを表面をサンドブラストで粗面化して実施例 1 と同じ方法でキャパシタとする。

(実施例 4)

実施例 3 と同じ活性炭繊維と炭素繊維とを用い、これにホウケイ酸系ガラス繊維を加え、3者の重量比を $8:1:1$ としてアルミ混合ペレットをつくり NaOH 液でエッティングし電気二重層キャパシタを得る。

(実施例 5)

ヤシガラ活性炭粉/ステンレス繊維/アルミニウムを重量比 $8:1:1$ 混合溶融し実施例 1 と同じ電極ペレットをつくりさらに電気二重層キャパシタを得る。

(実施例 6)

実施例 2 のエッティング後のペレットの片面にプラズマ溶射法によりアルミニウム層（厚さ $50 \mu\text{m}$ ）を形成し、以降同じようにして電気二重層キャパシタを得る。

(実施例 7)

実施例 1 と同じ活性炭繊維布に粒径 $10 \mu\text{m}$ のポリエチレン粉をまぶす。これをスリットに入れ溶融アルミニウムを流し込み、以降同じようにして電気二重層キャパシタを形成する。

(実施例 8)

実施例 1 と同じ活性炭繊維に粒径 $10 \mu\text{m}$ の木櫛粘土のスラリーを含浸する。これをスリットに入れ溶融アルミニウムを流し込み電気二重層キャパシタを得る。

(実施例 9)

溶融している Ti-Al 合金中に目付 200 g/m^2 のフェノール系活性炭繊維布をデップして取出し冷却する。以降実施例 1 の要領で電気二重層キャパシタを得る。

(実施例 10)

実施例 1 で得られた電極と、これの対極として Li をドープした Pb-Sn 合金を用いセパレータと電解液としての LiC_8O_4 + プロピレンカーボネートと、セパレータ、ケース、ガスケットリングとからエネルギー貯蔵装置をつくる。

以上の実施例で得られたキャパシタなどの特性を表に示す。比較のために目付 200 g/m^2 のフェノール系活性炭繊維織布の片面にアルミニウムプラズマ溶射電極を施したものと分極性電極に用いたキャパシタの例（比較例 1）および活性炭粉末とフッ素系バインダとから成る成形ペレットを分極性電極に用いたキャパシタの例（比較例 2）を同じ表に掲げる。

	電極特性		キャパシタ特性				
	厚さ	強度	容量	インピーダンス	直列抵抗	備考	
本明	実施例1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	$500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$	大 大 大 大 大 大 大 大 大 大	0.20 F 0.24 F 0.3 F 0.3 F 0.1 F 0.24 F 0.24 F 0.20 F 0.24 F (0.1 mA放電) 1 F	1 Ω 1 Ω 1 Ω 2 Ω 2 Ω 0.5 Ω 1 Ω 5 Ω 1 Ω —	5 Ω 5 Ω 2 Ω 5 Ω 5 Ω 1 Ω 5 Ω 10 Ω 5 Ω —	
	比較例1 2	$450 \mu\text{m}$ $500 \mu\text{m}$	普通 弱い	0.24 F 0.3 F	5 Ω 30 Ω	50 Ω 200 Ω	

表中の容量は1mA放電時のもの、インピーダンスは1KHzで測定、直列抵抗は1mA放電初期のオームックドロップダウン電圧より求めた。

発明の効果

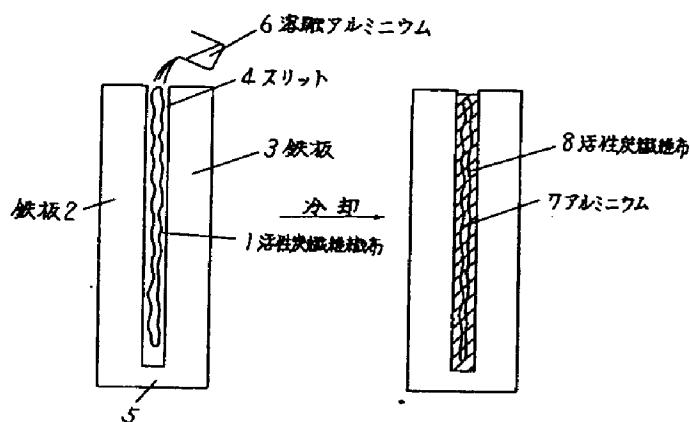
以上記載のように、本発明によれば、活性炭繊維が、あたかもCFRM(炭素繊維強化金属)のようないわゆるマトリクス中に強固に固定されるため、電極自身の自己形状保持性が大きくなることはもちろんであり、さらに、活性炭繊維表面とAlなどの金属との電気的接触は、その製造過程から考えてもわかるように非常に強固なものとなる。この結果、従来の活性炭繊布の低密度性や、チップ状活性炭繊維とCF、パルプとの混合電極体の高抵抗性などが一部に解決され、薄型、大容量、低抵抗の活性炭-金属複合電極が得られ、キャパシタの小型化に大きく寄与する。

4、図面の簡単な説明

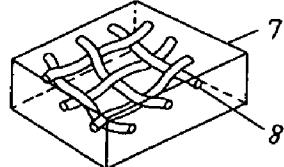
第1図は本発明の分極性電極の製造模式図、第2図はこのようにして得られた分極性電極の構成を拡大して示した模式図、第3図はこのようにして得られた分極性電極を用いた電気二重層キャパシタの一例の断面図、第4図は従来の分極性電極およびこれを用いた電気二重層キャパシタの一例の断面図である。

1……活性炭繊維布、7……アルミニウム。
代理人の氏名 井理士 中尾敏男ほか1名

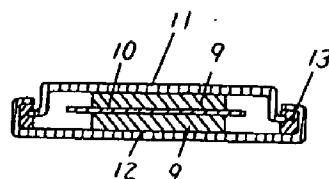
第1図



第2図



第3図



第4図

